

IChO 2000

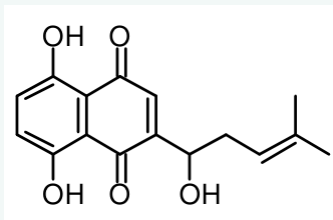
理论题与解答 · 丹麦哥本哈根 · 6 道理论题及完整解答

eulersolve.org/icho/2000/

题目 1：具有伤口愈合功效的化合物的合成



紫草素是一种红色化合物，存在于生长在亚洲的植物紫草（*Lithospermum erythrorhizon*）的根中。数百年来，紫草根的提取物一直用于民间医药，如今也用于促进伤口愈合的软膏中。



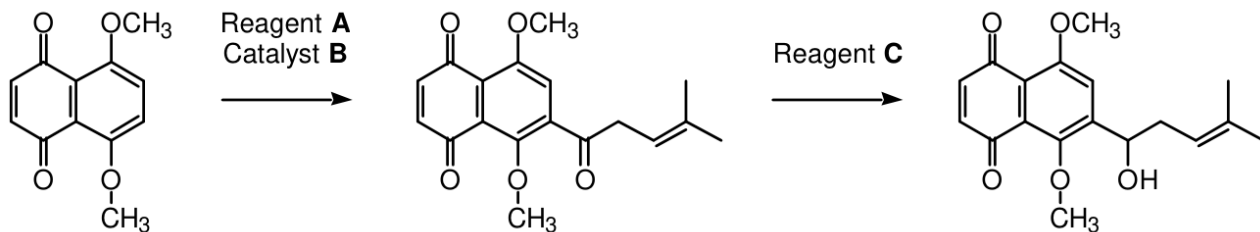
紫草素

1.1 紫草素可能有多少种立体异构体？

1.2 紫草素的所有立体异构体是否具有相同的熔点？用 X 标记。

是	否
---	---

以下反应序列是紫草素的一条合成路线的一部分：



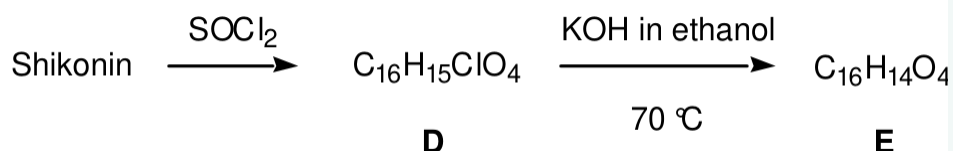
1.3 画出试剂 A 的结构式。

1.4 在相应的方框中用 X 标出试剂 A 的正确 IUPAC 名称。

2-甲基-2-戊烯酰氯	☐
1-氯-4-甲基-3-戊烯	☐
4-甲基-3-戊烯酰氯	☐
4-甲基-3-戊烯-1-醇	☐
4,4-二甲基-3-丁烯酰氯	☐

1.5 写出试剂 C 的分子式。

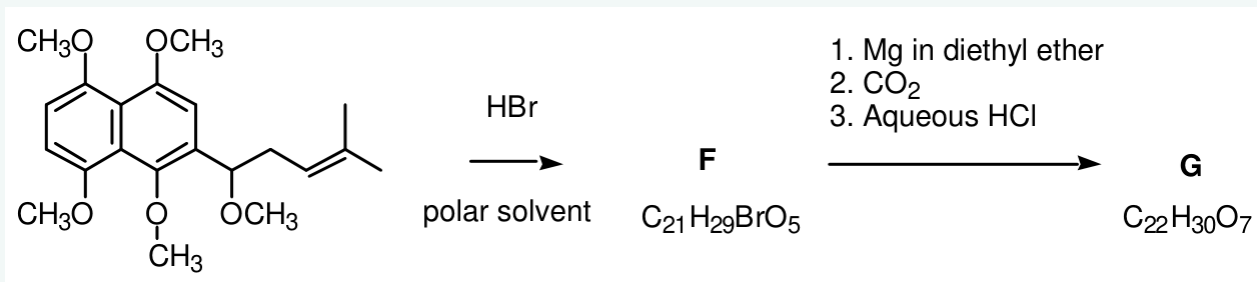
为了获得效力更强的化合物，人们已合成了许多紫草素类似物。下面给出一个反应序列：



1.6 画出化合物 E 的结构式。

1.7 化合物 E 是否存在立体异构体？如果存在，可能有多少种？

合成有用的紫草素类似物的另一条路线如下：



1.8 画出化合物 F 的结构式。

1.9 画出化合物 G 的结构式。

题目译自官方英文原文。

答案

- 1.1: 2 种立体异构体，构成一对对映异构体。
- 1.2: 是。在“是”下方标记 X。

- 1.3: A 是 4-甲基戊-3-烯酰氯, $\text{ClC}(=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 。SMILES: CC(C)=CCC(=O)Cl。
- 1.4: 标记第三个选项: 4-甲基-3-戊烯酰氯。
- 1.5: C: NaBH_4 , 硼氢化钠。SMILES: [Na+].[BH4-]。
- 1.6: E 是 5,8-二羟基-2-(4-甲基戊-1,3-二烯-1-基)萘-1,4-二酮。其侧链为 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 。未指定烯烃构型的 SMILES: O=C1C(C=CC=C(C)C)=CC(=O)c2c(O)ccc(O)c21。
- 1.7: 2 种立体异构体, 分别具有侧链上最靠近环的双键的 (1*E*) 和 (1*Z*) 构型。
- 1.8: F 是 2-(4-溴-1-甲氧基-4-甲基戊基)-1,4,5,8-四甲氧基萘。SMILES: COc1ccc(OC)c2c(OC)c(C(OC)CCC(Br)(C)C)cc(OC)c12。
- 1.9: G 是 5-甲氧基-2,2-二甲基-5-(1,4,5,8-四甲氧基萘-2-基)戊酸。SMILES: COc1ccc(OC)c2c(OC)c(C(OC)CCC(C)(C)C(=O)O)cc(OC)c12。

解答

1.1

侧链上连有醇羟基的碳原子具有四个不同的取代基:

- 一个羟基。
- 一个氢原子。
- 带有取代基的萘醌环。
- 侧链的其余部分, 即 $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 。

因此, 它是一个立体中心。分子中不存在其他立体中心, 且侧链烯烃的一个双键碳原子连有两个相同的甲基, 因此不能形成 *E/Z* 异构体。

因此,

$$N_{\text{立体异构体}} = 2^1 = \boxed{2}.$$

两种构型如下:

立体异构体	异构 SMILES
(<i>R</i>)-紫草素	<chem>O=C1C([C@H](O)CC=C(C)C)=CC(=O)c2c(O)ccc(O)c21</chem>
(<i>S</i>)-紫草素, 又称阿卡宁	<chem>O=C1C([C@@H](O)CC=C(C)C)=CC(=O)c2c(O)ccc(O)c21</chem>

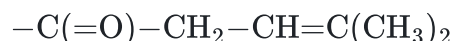
1.2

这两种立体异构体互为对映异构体。在相应的非手性条件下, 纯对映异构体具有相同的熔点, 因此答案是。

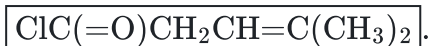
外消旋混合物的熔点可能不同, 但它是这些立体异构体的混合物, 而不是另一种立体异构体。

1.3

第一步转化将基团



引入芳环。这是傅-克酰基化反应, 因此, 将该基团与芳环相连的键改为与氯相连, 即可得到所需的酰氯:



这就是 **4-甲基戊-3-烯酰氯**，即 **A**，SMILES 为 CC(C)=CCC(=O)Cl。

起始原料为 **5,8-二甲氧基萘-1,4-二酮**，SMILES 为 O=C1C=CC(=O)c2c(OC)ccc(OC)c21。酰基化产物为 **5,8-二甲氧基-6-(4-甲基戊-3-烯酰基)萘-1,4-二酮**，SMILES 为 O=C1C=CC(=O)c2c(OC)c(C(=O)CC=C(C)C)cc(OC)c21。

配平后的方程式为

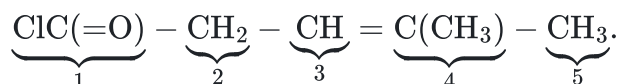


催化剂 **B** 促进亲电酰基化反应。芳环上的一个氢原子被酰基取代时，会释放氯化氢，其 SMILES 为 Cl。

按题目要求绘图时，应画出酰氯的羰基与 CH2-CH=C(CH3)2 相连的结构。

1.4

从酰氯的羰基碳原子开始对碳链编号：

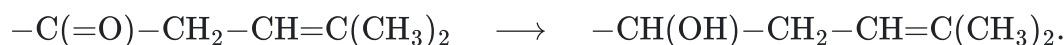


母体碳链含有五个碳原子，双键始于 3 号碳原子，甲基取代基位于 4 号碳原子上。

因此，应选择第三个选项 **4-甲基-3-戊烯酰氯**。其现代系统命名形式为 **4-甲基戊-3-烯酰氯**。

1.5

图示的净变化是将侧链上的酮还原为仲醇：

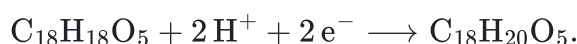


通常选用的试剂是**硼氢化钠**：



SMILES 为 [Na+].[BH4-]。

氢负离子加成到羰基碳原子上，生成醇盐；随后经质子化生成醇。配平后的有机还原半反应方程式为



产物为 **6-(1-羟基-4-甲基戊-3-烯-1-基)-5,8-二甲氧基萘-1,4-二酮**，SMILES 为 O=C1C=CC(=O)c2c(OC)c(C(O)CC=C(C)C)cc(OC)c21。

使用非手性试剂并在非手性条件下进行还原时，新形成的连有醇羟基的立体中心会产生一对外消旋的对映异构体。

1.6

氯化亚砷 SOCl2 (SMILES 为 O=S(Cl)Cl) 将侧链上的醇羟基替换为氯。这与题目给出的 **D** 的分子式一致：用 Cl 替换 OH，使 C_{16}H_{16}O_5 变为 C_{16}H_{15}ClO_4。

因此，**D** 为 **2-(1-氯-4-甲基戊-3-烯-1-基)-5,8-二羟基萘-1,4-二酮**，SMILES 为 O=C1C(C(Cl)CC=C(C)C)=CC(=O)c2c(O)ccc(O)c21。

配平后的取代反应方程式为

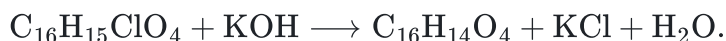


气态副产物为二氧化硫 O=S=O 和氯化氢 Cl。

将 **D** 与氢氧化钾 $[K^+].[OH^-]$ 在乙醇 CCO 中加热, 会在侧链的前两个碳原子之间发生消去氯化氢的反应。氯从与环相邻的碳原子上离去, 氢则从相邻的亚甲基碳原子上被除去:



配平后的消去反应方程式为



副产物为氯化钾 $[K^+].[Cl^-]$ 和水 O 。

因此, 绘制 **E** 时, 应保留萘醌环和两个酚羟基, 并将紫草素的侧链替换为



完整结构为 **5,8-二羟基-2-(4-甲基戊-1,3-二烯-1-基)萘-1,4-二酮**, SMILES 为 O=C1C(C=CC=C(C)C)=CC(=O)c2c(O)ccc(O)c21。

1.7

新形成的双键中, 每个碳原子上都连有两个不同的取代基:

- 靠近环一侧的碳原子上: 萘醌基团和氢。
- 另一侧的碳原子上: 其余的不饱和碳链和氢。

因此, 它存在 *E/Z* 立体异构。距离环较远的双键仍有一个碳原子连着两个相同的甲基, 因此不会产生额外的构型。原来的立体中心已变为平面结构。

所以,

$$N_{\text{立体异构体}} = 2.$$

E 的立体异构体	异构 SMILES
5,8-二羟基-2-[(1E)-4-甲基戊-1,3-二烯-1-基]萘-1,4-二酮	<chem>O=C1C(/C=C/C=C(C)C)=CC(=O)c2c(O)ccc(O)c21</chem>
5,8-二羟基-2-[(1Z)-4-甲基戊-1,3-二烯-1-基]萘-1,4-二酮	<chem>O=C1C(/C=C\C=C(C)C)=CC(=O)c2c(O)ccc(O)c21</chem>

在 *E* 构型的图中, 环与其余碳链位于新双键的两侧; 在 *Z* 构型的图中, 它们位于同侧。绕两个双键之间的单键旋转会产生不同构象, 这些构象不是额外的构型立体异构体。

1.8

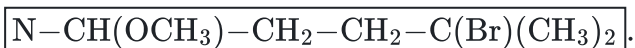
令 *N* 表示 **1,4,5,8-四甲氧基萘-2-基**。

起始化合物为 **1,4,5,8-四甲氧基-2-(1-甲氧基-4-甲基戊-3-烯-1-基)萘**, SMILES 为 COc1ccc(OC)c2c(OC)c(C(OC)CC=C(C)C)cc(OC)c12。其侧链为

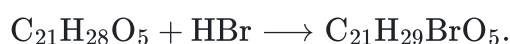


溴化氢 Br 在所述极性溶剂中以离子机理加成到烯烃上。质子化使正电荷位于连有两个甲基的碳原子上, 形成更稳定的叔碳正离子。随后, 溴离子 $[Br^-]$ 与该碳原子成键。

因此, 符合马尔科夫尼科夫规则的产物具有如下侧链:



配平后的方程式为



这与题目给出的 **F** 的分子式一致。尤其是，碳原子数和氧原子数均未改变，支持该反应为保留全部五个甲氧基的溴化氢加成反应。

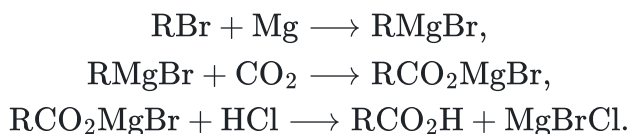
因此，**F** 为 2-(4-溴-1-甲氧基-4-甲基戊基)-1,4,5,8-四甲氧基萘，SMILES 为 COc1ccc(OC)c2c(OC)c(C(OC)CCC(Br)(C)C)cc(OC)c12。

绘图时，将原有的侧链双键改为单键，将溴连到带有两个甲基的碳原子上，并在另一个原双键碳原子上加上氢。

1.9

镁插入碳-溴键，形成格氏试剂。格氏试剂与二氧化碳反应，与二氧化碳中的碳原子形成新的碳-碳键；随后经酸性水溶液处理得到羧酸。

用 *R* 表示从 **F** 中除去溴后剩余的有机基团，则各步配平后的方程式为



相关中间体可形式化地表示为：

中间体	SMILES
由 F 生成的烷基溴化镁	<chem>COc1ccc(OC)c2c(OC)c(C(OC)CCC(C)(C)[Mg]Br)cc(OC)c12</chem>
其相应的羧酸溴化镁盐	<chem>COc1ccc(OC)c2c(OC)c(C(OC)CCC(C)(C)C(=O)O[Mg]Br)cc(OC)c12</chem>

这些 SMILES 表示形式上的连接关系，并未指定格氏试剂溶液中存在的乙醚配位或聚集状态。乙醚的 SMILES 为 ccocc；二氧化碳的 SMILES 为 O=C=O。

配平后的总反应方程式为



其中，混合卤化镁可用离子形式表示为 $[\text{Mg}^{+2}] \cdot [\text{Br}^-] \cdot [\text{Cl}^-]$ 。

因此，产物的侧链为



新增的一个碳原子和两个氧原子来自二氧化碳；质子化提供新增的氢原子。由此得到的分子式恰好为题目所给的 C_{22}H_{30}O_7。

因此，**G** 为 5-甲氧基-2,2-二甲基-5-(1,4,5,8-四甲氧基萘-2-基)戊酸，SMILES 为 COc1ccc(OC)c2c(OC)c(C(OC)CCC(C)(C)C(=O)O)cc(OC)c12。

题目给出的结构图未指定起始分子中连有甲氧基的立体中心的构型，因此 **F** 和 **G** 的 SMILES 中也未指定该构型。连有两个甲基的碳原子不是立体中心。

解答已与官方解答核对。

题目 2：连接丹麦与瑞典的桥梁



2000 年 7 月 1 日，连接丹麦与瑞典的隧道与桥梁组合工程正式通车。该工程由一条从哥本哈根通往人工岛的隧道，以及一座从该岛通往瑞典马尔默的桥梁组成。所用的主要建筑材料是混凝土和钢材。本题讨论与这些材料的生产和劣化有关的化学反应。

混凝土由水泥、水、沙子和小石子混合制成。水泥主要由硅酸钙和铝酸钙组成，它们通过加热和研磨黏土与石灰石制得。在水泥生产的后期步骤中，加入少量石膏 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，以改善混凝土后续的硬化过程。在生产最后阶段采用较高温度，可能导致不希望生成的半水合物 $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ 形成。考虑以下反应：



以下热力学数据适用于 25°C 、标准压力 1.00 bar：

化合物	$\Delta_f H^\circ$ (kJ mol^{-1})	S° ($\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$)
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})$	-2021.0	194.0
$\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}(\text{s})$	-1575.0	130.5
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	-241.8	188.6

气体常数： $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 0.08314 \text{ L bar mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

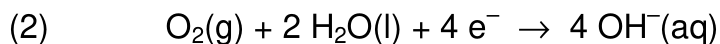
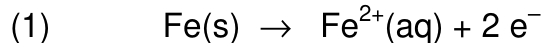
$0^\circ\text{C} = 273.15 \text{ K}$.

2.1 计算 1.00 kg 的 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 转化为半水合物 $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 时的 ΔH° (以 kJ 为单位)。该反应是吸热反应还是放热反应？

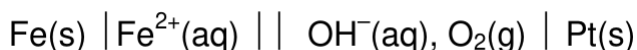
2.2 计算 25 ° C 时, 含有 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 、 $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 和 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的密闭容器中水蒸气的平衡压力 (以 bar 为单位)。

2.3 计算第 2-2 问所述体系中水蒸气平衡压力为 1.00 bar 时的温度。假设 ΔH° 和 ΔS° 均与温度无关。

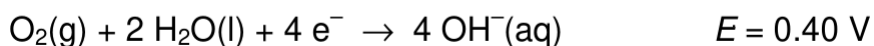
金属的腐蚀与电化学反应有关。铁表面生锈也属于这种情况, 其初始电极反应通常为:



构建一个发生上述电极反应的电化学电池。温度为 25 ° C。该电池用下列电池图式表示:



标准电极电势 (25 ° C 时):



能斯特因子: $RT \ln 10 / F = 0.05916$ 伏 (25 ° C 时)

法拉第常数: $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$

2.4 计算 25 ° C 时的标准电动势 (标准电池电压) E° 。

2.5 写出该电池在标准条件下放电时发生的总反应。

2.6 计算该电池总反应在 25 ° C 时的平衡常数。

2.7 使上述总反应在标准条件下以 0.12 A 的恒定电流进行 24 小时。计算 24 小时后转化为 Fe^{2+} 的 Fe 的质量。可假设氧气和水均过量。

2.8 计算 25 ° C 时, 该电池在下列条件下的 E :



题目译自官方英文原文。

答案

- 2.1: 对于 1.00 kg 石膏, $\Delta H^\circ = +484 \text{ kJ}$; 该反应为吸热反应。
- 2.2: $p(\text{H}_2\text{O}) = 8.15 \times 10^{-3} \text{ bar}$ 。
- 2.3: $T = 379.7 \text{ K} = 106.5 \text{ }^\circ\text{C}$ 。
- 2.4: $E^\circ = 0.84 \text{ V}$ 。
- 2.5: $2\text{Fe}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow 2\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 4\text{OH}^-(\text{aq})$ 。
- 2.6: 对于 2.5 中所写的反应, $K = 6.2 \times 10^{56}$, 为无量纲量。
- 2.7: $m(\text{Fe}) = 3.0 \text{ g}$ 。

- 2.8: $E = 1.19 \text{ V}$ 。

解答

全文涉及的化学物质及物种如下：

物质或物种	名称	SMILES
$\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	二水合硫酸钙（石膏）	<chem>[Ca+2].[O-]S(=O)(=O)[O-].O.O</chem>
$\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	半水合硫酸钙	<chem>[Ca+2].[O-]S(=O)(=O)[O-].[Ca+2].[O-]S(=O)(=O)[O-].O</chem>
H_2O	水	<chem>O</chem>
O_2	氧气	<chem>O=O</chem>
Fe^{2+}	亚铁离子	<chem>[Fe+2]</chem>
OH^-	氢氧根离子	<chem>[OH-]</chem>
Fe	铁	<chem>[Fe]</chem>
Pt	铂	<chem>[Pt]</chem>

水合物的 SMILES 表示其组分，不表示晶体堆积方式或配位几何构型。半水合物条目表示**两个化学式单位**，因此含有一个水分子。原子的 SMILES 不描述金属晶格，SMILES 也不指定物态。

2.1

脱水反应为



利用生成焓，

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ &= \sum \nu \Delta_f H^\circ_{\text{产物}} - \sum \nu \Delta_f H^\circ_{\text{反应物}} \\ &= (-1575.0) + \frac{3}{2}(-241.8) - (-2021.0) \\ &= +83.3 \text{ kJ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

采用常用的原子摩尔质量，

$$M(\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}) = 40.08 + 32.06 + 4(16.00) + 2[2(1.008) + 16.00] = 172.172 \text{ g mol}^{-1}.$$

因此，

$$n = \frac{1000 \text{ g}}{172.172 \text{ g mol}^{-1}} = 5.808 \text{ mol},$$

且

$$\Delta H^\circ = (5.808 \text{ mol})(83.3 \text{ kJ mol}^{-1}) = \boxed{+484 \text{ kJ}}.$$

焓变为正，意味着吸收热量：该反应为**吸热反应**。

2.2

对于同一反应，

$$\begin{aligned} \Delta_r S^\circ &= 130.5 + \frac{3}{2}(188.6) - 194.0 \\ &= 219.4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

在 $T = 298.15 \text{ K}$ 时,

$$\begin{aligned}\Delta_r G^\circ &= \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ \\ &= 83300 - (298.15)(219.4) \\ &= 17885.9 \text{ J mol}^{-1}.\end{aligned}$$

因此, 无量纲平衡常数为

$$K_p = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right) = \exp\left[-\frac{17885.9}{(8.314)(298.15)}\right] = 7.35 \times 10^{-4}.$$

两种纯固体的活度均为 1。将水蒸气视为理想气体,

$$K_p = \left(\frac{p(\text{H}_2\text{O})}{p^\circ}\right)^{3/2}, \quad p^\circ = 1.00 \text{ bar}.$$

于是,

$$p(\text{H}_2\text{O}) = p^\circ K_p^{2/3} = (1.00 \text{ bar})(7.35 \times 10^{-4})^{2/3} = \boxed{8.15 \times 10^{-3} \text{ bar}}.$$

2.3

当水蒸气的平衡压力等于标准压力时,

$$K_p = \left(\frac{1.00 \text{ bar}}{1.00 \text{ bar}}\right)^{3/2} = 1.$$

因此, $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K_p = 0$ 。由于焓和熵与温度无关,

$$0 = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ,$$

所以

$$T = \frac{\Delta_r H^\circ}{\Delta_r S^\circ} = \frac{83300 \text{ J mol}^{-1}}{219.4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} = 379.67 \text{ K}.$$

因此,

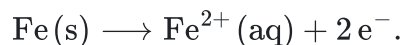
$$\boxed{T = 379.7 \text{ K} = 106.5^\circ \text{C}}.$$

2.4

氧还原电对的标准还原电势更正, 因此氧气在阴极被还原:



铁在阳极被氧化:



表中所列铁电对的还原电势为 -0.44 V 。于是,

$$E_{\text{电池}}^\circ = E_{\text{阴极}}^\circ - E_{\text{阳极, 还原}}^\circ = 0.40 - (-0.44) = \boxed{0.84 \text{ V}}.$$

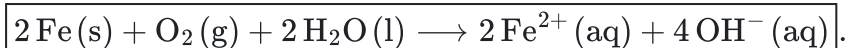
为配平电子而将半反应乘以某个倍数时, 电极电势不乘以该倍数。

2.5

将铁的氧化半反应乘以 2, 得到



加上氧的还原半反应, 消去四个电子:



原子数和总电荷均已配平。标准电池电压为正，表明这就是标准条件下自发放电的方向。

2.6

对于 2.5 中所写的总反应，每进行一摩尔反应，转移 $n = 4 \text{ mol}$ 电子。联立

$$\Delta_{\text{r}}G^{\circ} = -nFE^{\circ} \quad \text{和} \quad \Delta_{\text{r}}G^{\circ} = -RT \ln K$$

得到

$$\log_{10} K = \frac{nFE^{\circ}}{RT \ln 10} = \frac{nE^{\circ}}{0.05916 \text{ V}}.$$

因此，

$$\log_{10} K = \frac{4(0.84)}{0.05916} = 56.795,$$

且

$$\boxed{K = 10^{56.795} \approx 6.2 \times 10^{56}}.$$

这一无量纲数值专门对应于 2.5 中含有两个铁原子的反应方程式。

2.7

通过的电荷量为

$$q = It = (0.12 \text{ C s}^{-1})(24 \times 3600 \text{ s}) = 10368 \text{ C}.$$

每摩尔铁转化为亚铁离子时释放两摩尔电子，因此

$$n(\text{Fe}) = \frac{q}{2F} = \frac{10368 \text{ C}}{2(96485 \text{ C mol}^{-1})} = 0.0537286 \text{ mol}.$$

采用 $M(\text{Fe}) = 55.85 \text{ g mol}^{-1}$,

$$m(\text{Fe}) = (0.0537286)(55.85) \text{ g} = 3.0007 \text{ g}.$$

按电流数值的精度取舍，

$$\boxed{m(\text{Fe}) = 3.0 \text{ g}}.$$

2.8

在 25°C 时，采用 $\text{p}K_{\text{w}} = 14.00$,

$$\text{pOH} = 14.00 - \text{pH} = 14.00 - 9.00 = 5.00,$$

所以

$$[\text{OH}^-] = 10^{-5.00} \text{ mol L}^{-1}.$$

对于 2.5 中的总反应，反应商为

$$Q = \frac{a(\text{Fe}^{2+})^2 a(\text{OH}^-)^4}{p(\text{O}_2)/p^{\circ}}.$$

纯铁和液态水的活度均为 1。将溶解离子的活度近似为其浓度除以 $c^{\circ} = 1 \text{ mol L}^{-1}$,

$$Q = \frac{(0.015)^2 (10^{-5})^4}{0.700} = 3.2143 \times 10^{-24}.$$

由能斯特方程，取 $n = 4$ ，得到

$$\begin{aligned}
 E &= E^\circ - \frac{0.05916 \text{ V}}{4} \log_{10} Q \\
 &= 0.84 \text{ V} - \frac{0.05916 \text{ V}}{4} \log_{10}(3.2143 \times 10^{-24}) \\
 &= 0.84 \text{ V} + 0.34746 \text{ V} \\
 &= 1.18746 \text{ V}.
 \end{aligned}$$

于是,

$$E = 1.19 \text{ V}.$$

解答已与官方解答核对。

题目 3: 生物无机化学

平面正方形配合物顺式二氯二氨合铂(II)是治疗某些癌症的重要药物。

3.1 画出顺式和反式二氯二氨合铂(II)的结构, 并将各结构标注为顺式或反式。

一些离子化合物也具有实验式 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ 。

3.2 写出所有符合下列条件的离子化合物的分子式: 每种化合物均

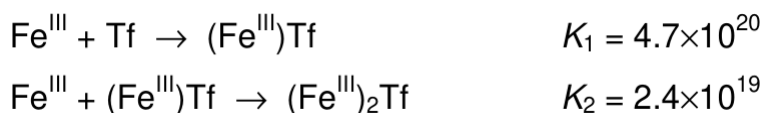
1) 具有实验式 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$, 2) 含有阴离子和阳离子, 且由离散的单核平面正方形铂(II)配合物组成, 3) 仅含一种阳离子和一种阴离子。答案必须清楚地表明每种化合物中各个离散铂(II)配合物实体的组成

3.3 铂(II)离子中有多少个 $5d$ 电子?

平面正方形配合物的价层 d 轨道能级分裂图, 可以看作由八面体配合物的能级分裂图推导而来: 沿 z 轴配位的两个配体与金属之间的相互作用消失, 而其余四个配体 (沿 x 轴和 y 轴配位) 与金属之间的键增强。

3.4 对于一般的平面正方形 $\text{Pt}(\text{II})$ 配合物, 五个 $5d$ 轨道中哪一个的能量最高 (即最不容易被电子占据)?

血清转铁蛋白 (缩写: Tf) 是一种单体蛋白质, 在人体内的主要功能是运输铁(III)。在除温度为 25°C 外的生理条件下, 每个转铁蛋白分子最多可结合两个铁(III)离子, 其逐级结合常数为 K_1 和 K_2 , 对应于下列反应:



在双铁蛋白 $(\text{Fe}^{\text{III}})_2\text{Tf}$ 中, 两个铁(III)离子结合在两个相似但不完全相同的位点上, 两种可能的单铁蛋白产物 $(\text{Fe}^{\text{III}})\text{Tf}$ 可分别表示为 $\{\text{Fe}^{\text{III}} \cdot \text{Tf}\}$ 和 $\{\text{Tf} \cdot \text{Fe}^{\text{III}}\}$ 。它们在平衡时的相对丰度由下列常数给出

$$K = [\{\text{Tf} \cdot \text{Fe}^{\text{III}}\}] [\{\text{Fe}^{\text{III}} \cdot \text{Tf}\}]^{-1} = 5.9.$$

3.5 分别计算两个常数 $K'_1 = [\{\text{Fe}^{\text{III}} \cdot \text{Tf}\}] [\text{Fe}^{\text{III}}]^{-1} [\text{Tf}]^{-1}$ 和 $K''_1 = [\{\text{Tf} \cdot \text{Fe}^{\text{III}}\}] [\text{Fe}^{\text{III}}]^{-1} [\text{Tf}]^{-1}$ 的值, 它们分别对应于两种单铁形式转铁蛋白的生成。

3.6 分别计算两个常数 $K'_2 = [(\text{Fe}^{\text{III}})_2\text{Tf}] [\text{Fe}^{\text{III}}]^{-1} [\{\text{Fe}^{\text{III}} \cdot \text{Tf}\}]^{-1}$ 和 $K''_2 = [(\text{Fe}^{\text{III}})_2\text{Tf}] [\text{Fe}^{\text{III}}]^{-1} [\{\text{Tf} \cdot \text{Fe}^{\text{III}}\}]^{-1}$ 的值，它们分别对应于由两种单铁形式生成双铁转铁蛋白。

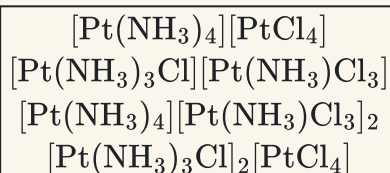
每个结合位点上结合的铁(III)离子周围都有来自不同配体的六个配位原子。其中，碳酸根阴离子的两个氧原子与金属配位，蛋白质一级结构中的下列氨基酸侧链也各以一个潜在的配位原子与铁(III)离子配位：一个天冬氨酸残基、一个组氨酸残基和两个酪氨酸残基。

3.7 转铁蛋白中，一个六配位铁(III)离子周围的氧配位原子总数是多少？

题目译自官方英文原文。

答案

- 3.1: 两种配合物均为平面正方形。在顺铂中，两个氨配体相邻，夹角为 90° ；在反铂中，两个氨配体相对，夹角为 180° 。它们的立体化学 SMILES 在解答中给出。
- 3.2: 共有四种离子化合物：



- 3.3: 8 个电子：铂(II)的电子构型为 $5d^8$ 。
- 3.4: $5d_{x^2-y^2}$ 。
- 3.5: $K'_1 = 6.8 \times 10^{19} \text{ L mol}^{-1}$, $K''_1 = 4.0 \times 10^{20} \text{ L mol}^{-1}$ 。
- 3.6: $K'_2 = 1.7 \times 10^{20} \text{ L mol}^{-1}$, $K''_2 = 2.8 \times 10^{19} \text{ L mol}^{-1}$ 。
- 3.7: 5 个氧配位原子。

解答

3.1 — 两种几何异构体

配体分别为氨， NH_3 ，SMILES 为 N ，以及氯离子， Cl^- ，SMILES 为 $[\text{Cl}-]$ 。两种配合物中的铂(II)均为四配位，具有平面正方形构型。

- 顺式二氯二氨合铂(II)，顺铂：

SMILES: $[\text{NH}_3] \rightarrow [\text{Pt}@\text{SP}1+2] (< - [\text{NH}_3]) (< - [\text{Cl}-]) < - [\text{Cl}-]$

将铂画在正方形的中心，氨配体位于上方和右侧，氯离子配体位于下方和左侧。两个氨配体相邻；两个氯离子配体也相邻。

- 反式二氯二氨合铂(II)，反铂：

SMILES: $[\text{NH}_3] \rightarrow [\text{Pt}@\text{SP}2+2] (< - [\text{NH}_3]) (< - [\text{Cl}-]) < - [\text{Cl}-]$

将铂画在中心，氨配体位于上方和下方，氯离子配体位于左侧和右侧。每一对相同配体均处于相对位置。

四个铂—配位原子键全部位于同一平面内。在这些配位 SMILES 中，箭头表示从配体指向金属的配位键， $@\text{SP}$ 描述符则根据所写的相邻原子顺序指定平面正方形立体化学构型。

3.2 一 离子化合物的枚举

单核平面正方形配合物具有四个提供配位原子的配体。当含有 n 个中性氨配体和 $4 - n$ 个氯离子配体时，其组成和电荷为

$$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_n\text{Cl}_{4-n}]^{n-2},$$

因为铂贡献 +2 电荷，而每个氯离子贡献 -1 电荷。

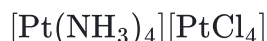
因此，可能的带电配合物如下：

n	配离子	名称	SMILES
4	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	四氨合铂(II)离子	<chem>[NH3]->[Pt+2](<-[NH3])(<-[NH3])<-[NH3]</chem>
3	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]^+$	一氯三氨合铂(II)离子	<chem>[NH3]->[Pt+2](<-[NH3])(<-[NH3])<-[Cl-]</chem>
1	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]^-$	三氯一氨合铂(II)酸根离子	<chem>[NH3]->[Pt+2](<-[Cl-])(<-[Cl-])<-[Cl-]</chem>
0	$[\text{PtCl}_4]^{2-}$	四氯合铂(II)酸根离子	<chem>[Cl-]->[Pt+2](<-[Cl-])(<-[Cl-])<-[Cl-]</chem>

$n = 2$ 时的配合物为中性，本身不能提供所需的任一种离子。

可能的阳离子有两种，可能的阴离子也有两种。将每种阳离子与每种阴离子配对，并满足电中性条件，恰好得到四种盐：

1. 四氯合铂(II)酸四氨合铂(II)



SMILES: [NH3]->[Pt+2](<-[NH3])(<-[NH3])<-[NH3].[Cl-]->[Pt+2](<-[Cl-])(<-[Cl-])<-[Cl-]

2. 三氯一氨合铂(II)酸一氯三氨合铂(II)



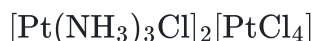
SMILES: [NH3]->[Pt+2](<-[NH3])(<-[NH3])<-[Cl-].[NH3]->[Pt+2](<-[Cl-])(<-[Cl-])<-[Cl-]

3. 双(三氯一氨合铂(II)酸)四氨合铂(II)



SMILES: [NH3]->[Pt+2](<-[NH3])(<-[NH3])<-[NH3].[NH3]->[Pt+2](<-[Cl-])(<-[Cl-])<-[Cl-].[NH3]->[Pt+2](<-[Cl-])(<-[Cl-])<-[Cl-]

4. 四氯合铂(II)酸双(一氯三氨合铂(II))



SMILES: [NH3]->[Pt+2](<-[NH3])(<-[NH3])<-[Cl-].[NH3]->[Pt+2](<-[NH3])(<-[NH3])<-[Cl-].[Cl-]->[Pt+2](<-[Cl-])(<-[Cl-])<-[Cl-]

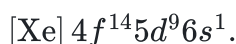
前两种化合物中铂、氨和氯离子的数量比为 2 : 4 : 4；后两种的比例为 3 : 6 : 6。两者均可化简为所要求的实验式比例 1 : 2 : 2。

在题目给定的配体种类和数量范围内，这一枚举是穷尽的：实验式表明，每个铂恰好对应四个单齿配体，因此，为保持四配位的单核配合物结构，所有配体都必须参与配位。上述所有铂中心均为平面正方形构型；盐的 SMILES 中的点用于分隔各离子。

3.3 — 5d 电子数

铂(II)离子为 Pt^{2+} ，其 SMILES 为 $[\text{Pt}+2]$ 。

中性铂原子的基态电子构型为



移去该 6s 电子和一个 5d 电子，得到



因此，该离子具有八个 5d 电子。

3.4 — 能量最高的轨道

四个配体位于 x 轴和 y 轴方向。 $d_{x^2-y^2}$ 轨道的瓣直接指向这些配体，因而产生最强的配体—金属 σ 反键相互作用。

移去轴向配体会减弱涉及 z 方向的相互作用，而增强四个平面内的键则会使源于 $d_{x^2-y^2}$ 轨道的能级显著升高。因此，

$$\text{能量最高的轨道} = 5d_{x^2-y^2}.$$

对于平面正方形的 $5d^8$ 铂(II)，该轨道通常未被占据。

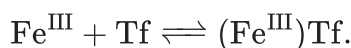
3.5 — 两种单铁形式的结合常数

铁(III)离子为 Fe^{3+} ，SMILES 为 $[\text{Fe}+3]$ 。这里保留题目中的 Fe^{III} 记法及蛋白质的简写。题目所给文字既没有提供蛋白质序列，也没有提供完整的分子结构，因此无法据此重建转铁蛋白及其铁配合物的完整 SMILES。

定义各浓度为

$$a = [\{\text{Fe}^{\text{III}} \cdot \text{Tf}\}], \quad b = [\{\text{Tf} \cdot \text{Fe}^{\text{III}}\}], \quad f = [\text{Fe}^{\text{III}}], \quad t = [\text{Tf}].$$

第一步宏观结合反应为



其产物浓度包括两种单铁形式。因此，

$$K_1 = \frac{a+b}{ft} = K'_1 + K''_1.$$

由给定的丰度比还可得

$$K = \frac{b}{a} = \frac{K''_1}{K'_1} = 5.9.$$

联立这些关系，得到

$$K'_1 = \frac{K_1}{1+K}, \quad K''_1 = \frac{KK_1}{1+K}.$$

代入 $K_1 = 4.7 \times 10^{20}$ ，

$$K'_1 = \frac{4.7 \times 10^{20}}{6.9} = 6.8116 \times 10^{19} \simeq \boxed{6.8 \times 10^{19} \text{ L mol}^{-1}},$$

$$K''_1 = \frac{5.9(4.7 \times 10^{20})}{6.9} = 4.0188 \times 10^{20} \simeq \boxed{4.0 \times 10^{20} \text{ L mol}^{-1}}.$$

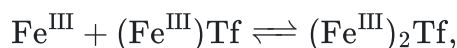
对于题目中基于浓度的定义，当浓度以 mol L^{-1} 为单位时，结合常数的单位为 L mol^{-1} 。丰度比 K 为无量纲量。

3.6 一 双铁转铁蛋白生成的结合常数

令

$$d = [(\text{Fe}^{\text{III}})_2\text{Tf}].$$

第二步宏观结合反应为



所以

$$K_2 = \frac{d}{f(a+b)}.$$

两个微观常数分别对应于各单铁形式反应物：

$$K'_2 = \frac{d}{fa}, \quad K''_2 = \frac{d}{fb}.$$

由于 $b/a = K$,

$$K'_2 = K_2 \frac{a+b}{a} = K_2(1+K),$$

且

$$K''_2 = K_2 \frac{a+b}{b} = K_2 \frac{1+K}{K}.$$

代入 $K_2 = 2.4 \times 10^{19}$,

$$K'_2 = (2.4 \times 10^{19})(6.9) = 1.656 \times 10^{20} \simeq \boxed{1.7 \times 10^{20} \text{ L mol}^{-1}},$$

$$K''_2 = (2.4 \times 10^{19}) \frac{6.9}{5.9} = 2.8068 \times 10^{19} \simeq \boxed{2.8 \times 10^{19} \text{ L mol}^{-1}}.$$

作为一致性检验，两条微观结合途径必须给出相同的总平衡常数：

$$\boxed{K'_1 K'_2 = K''_1 K''_2 = K_1 K_2}.$$

这一推导不需要假设两个结合位点相互独立。

3.7 一 氧配位原子的计数

各配体提供的配位原子如下：

配体或残基	SMILES	一个铁中心周围的配位原子
碳酸根离子, CO_3^{2-}	<chem>O=C([O-])[O-]</chem>	两个氧原子
天冬氨酸侧链	<chem>*CC(=O)[O-]</chem>	一个羧酸根氧原子
组氨酸侧链	<chem>*Cc1cnc[nH]1</chem>	一个咪唑氮原子
两个酪氨酸侧链，以酪氨酸酚盐形式配位	每个均为 <chem>*Cc1ccc([O-])cc1</chem>	每个残基各提供一个氧原子

这里的 * 表示与蛋白质其余部分的连接位置；这些 SMILES 表示侧链片段。组氨酸片段所示的是一种中性互变异构体，其中未质子化的环上氮原子提供用于配位的孤电子对。

因此，

$$N_O = \underbrace{2}_{\text{碳酸根}} + \underbrace{1}_{\text{天冬氨酸根}} + \underbrace{2}_{\text{两个酪氨酸}} = \boxed{5}.$$

再加上组氨酸的氮原子，便得到题目指定的六个配位原子。

解答已与官方解答核对。

题目 4：一种天然化合物

一种仅含 C、H 和 O 的天然化合物 A，其元素组成（质量百分数）如下：

C: 63.2 %, H: 5.3%, O: 31.5%。

4.1 推导化合物 A 的最简式。

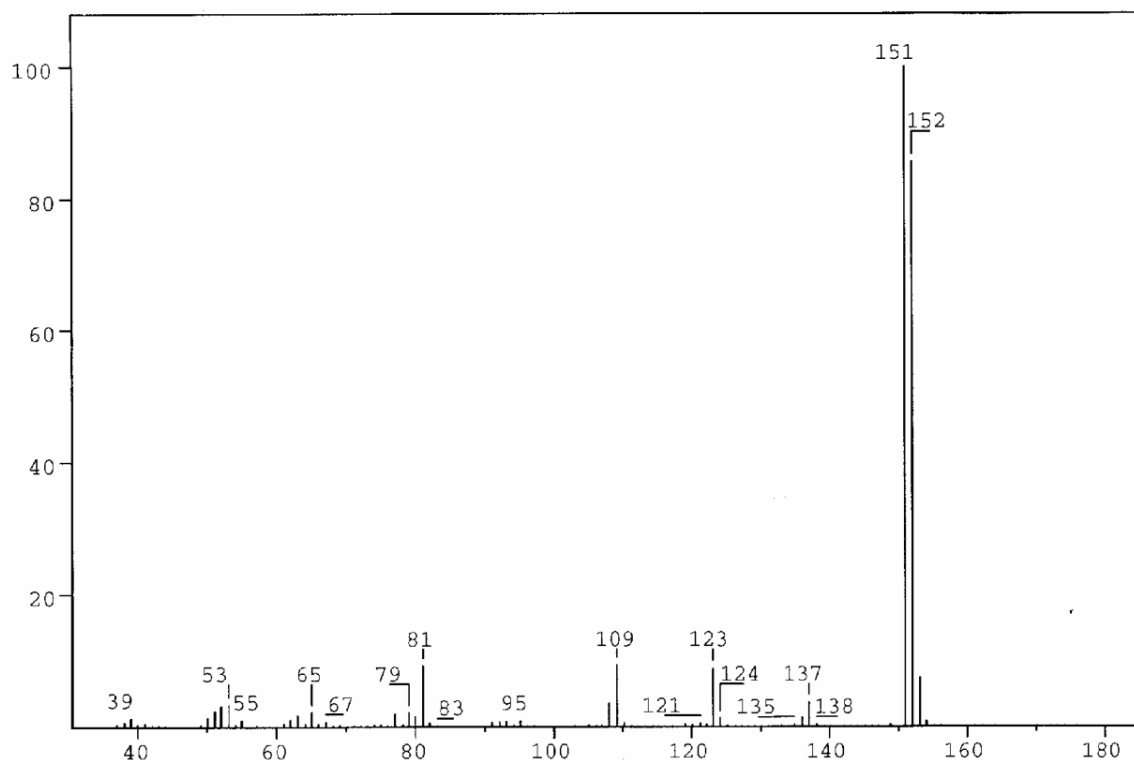


图 1

化合物 A 的质谱如图 1 所示。

4.2 化合物 A 的分子式是什么？

将 A 的乙醚溶液与 NaOH 水溶液振荡。此后，乙醚相中不再有 A。将另一份 A 的乙醚溶液与 NaHCO₃ 水溶液振荡。A 仍留在乙醚相中。

4.3 根据这些实验，A 属于下列哪类化合物？用 X 标记。

醇 ☐	酚 ☐	醛 ☐	酮 ☐
酸 ☐	酯 ☐	醚 ☐	☐

化合物 **A** 与托伦试剂 ($\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$) 反应生成银镜。

4-1 这表明 **A** 中存在下列哪种官能团? 用 X 标记。

醇羟基 ☐	酚羟基 ☐
醛中的羰基 ☐	酮中的羰基 ☐
羧基 ☐	酯基 ☐
醚中的烷氧基 ☐	

Table of Integrals		
FROM	TO	VALUE
10.00 PPM	9.69 PPM	0.94
7.56 PPM	7.32 PPM	1.91
7.15 PPM	6.92 PPM	0.93
6.41 PPM	6.20 PPM	0.94
4.02 PPM	3.89 PPM	3.10

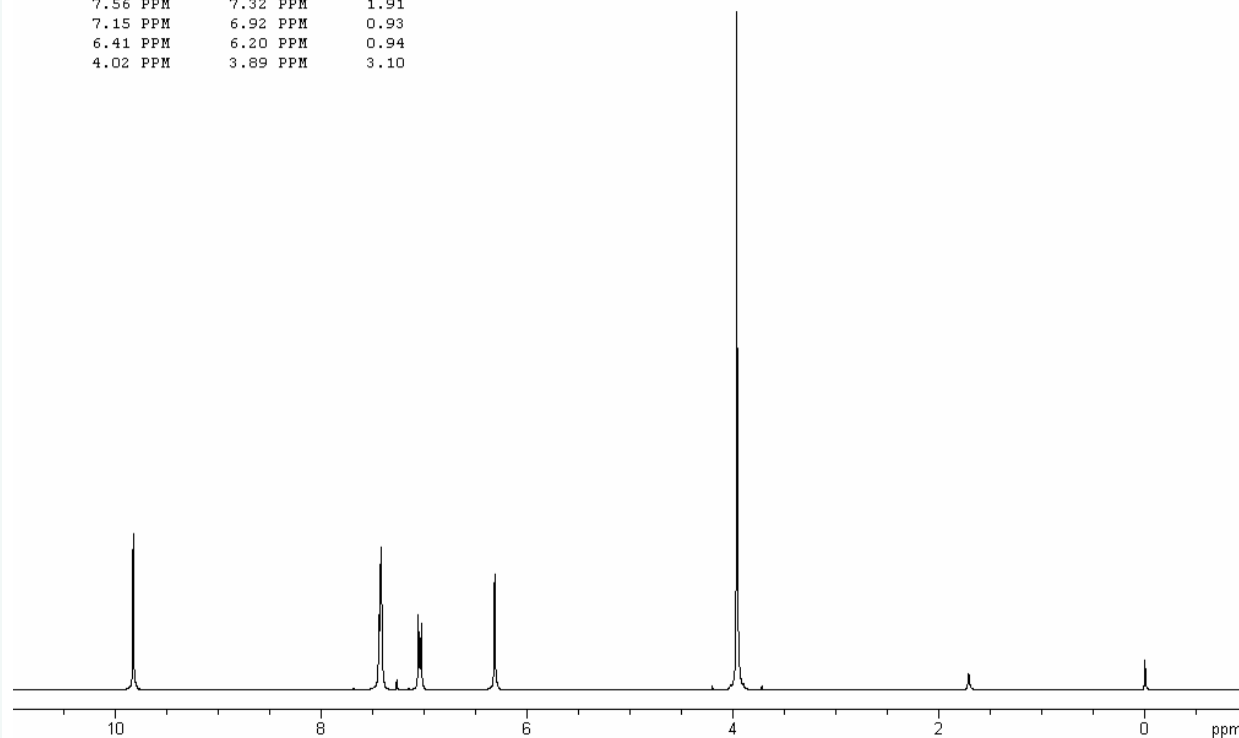


图 2a

在 300 MHz 下测得的化合物 **A** 的 ^1H 核磁共振谱如图 2a 所示 (溶剂为 CDCl_3 (7.27 ppm), 参照物为四甲基硅烷)。3.9、6.3 和 9.8 ppm 处的信号均为单峰。图 2b 是 6.9 – 7.6 ppm 区域的放大图。

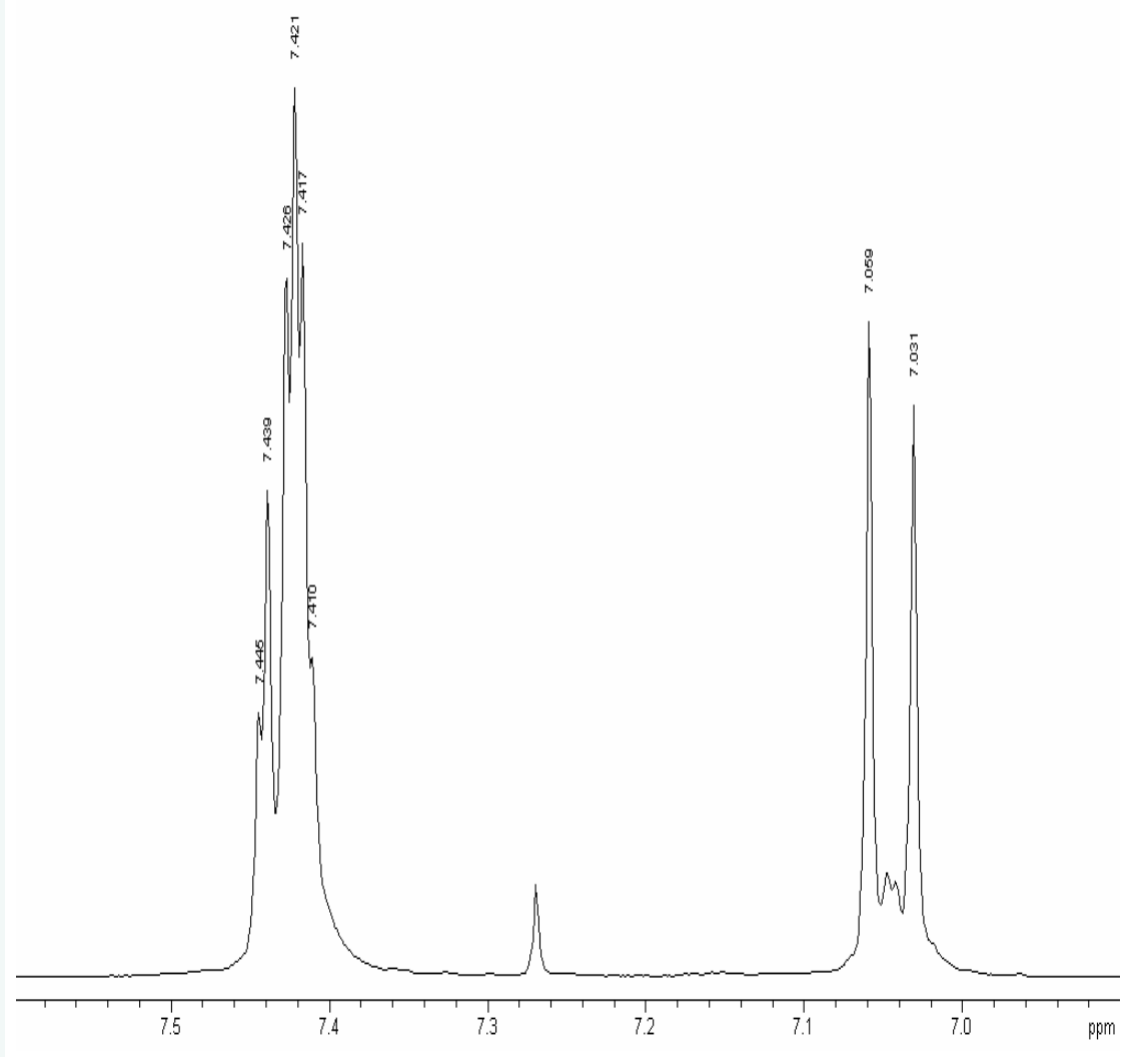


图 2b

部分化学位移和耦合常数值列于表 1。

加入一滴 D_2O 后, 6.3 ppm 处的信号消失。

4.5 这表明发生了下列哪种情况? 用 X 标记。

- 与碳相连的氢发生交换 ☐
- 与氧相连的氢发生交换 ☐
- 稀释效应 ☐
- 水解 ☐

用 $CDCl_3$ 稀释时, 同一信号移向较低的 ppm 值。

4.6 这表明下列哪些情况?

指出正确的叙述 (不止一项)。

- 氢键作用增强 ☐
- 氢键作用减弱 ☐
- 分子间氢键 ☐

- 分子内氢键 ☐
- 不存在氢键 ☐

4.7 根据上述信息，画出化合物 A 的四种可能的结构式

4.8 写出质谱中质量单位为 137 和 123 的峰所对应的丢失碎片的结构式。

4.9 其中两种异构体的 pK_a 值低于其他异构体。写出这两种异构体的结构式。

表 1. ^1H 化学位移 δ

与碳相连的氢

甲基	CH_3-C^-	0.9 – 1.6 ppm
	$\text{CH}_3-\text{C}=\text{O}^-$	2.0 – 2.4 ppm
	$\text{CH}_3-\text{O}-\text{R}$	3.3 – 3.8 ppm
	CH_3-OCOR	3.7 – 4.0 ppm
亚甲基	CH_2-C^-	1.4 – 2.7 ppm
	$\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}^-$	2.2 – 2.9 ppm
	CH_2-OR	3.4 – 4.1 ppm
	CH_2-OCOR	4.3 – 4.4 ppm
次甲基	CH^-	1.5 – 5.0 ppm 取决于取代基。通常高于甲基和亚甲基的化学位移
烯烃		4.0 – 7.3 ppm 取决于取代基
醛	$\text{R}-\text{CHO}$	9.0 – 10.0 ppm

表 1 (续) ^1H 化学位移 δ

与氧相连的氢

醇	ROH	0.5 – 5.0 ppm
酚	ArOH	4.0 – 7.0 ppm
羧酸	RCOOH	10.0 – 13.0 ppm

部分自旋-自旋耦合常数

烷烃 (自由旋转)	$\text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H}$ 邻位	6 – 8 Hz
烯烃	反式	11 – 18 Hz
	顺式	6 – 12 Hz
	同碳	0 – 3 Hz
芳香化合物	邻位	6 – 10 Hz
	间位	1 – 4 Hz
	对位	0 – 2 Hz

题目译自官方英文原文。

答案

- 4.1: 最简式: $\boxed{\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3}$ 。
- 4.2: 分子式: $\boxed{\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3}$, 由 $m/z = 152$ 处的分子离子峰确定。
- 4.3: 标记酚。
- 4-1 (第四小问): 标记醛中的羰基。
- 4.5: 标记与氧相连的氢发生交换。
- 4.6: 标记氢键作用减弱和分子间氢键。
- 4.7: 四种候选结构为: 1. 4-羟基-3-甲氧基苯甲醛 (香草醛): $\text{O}=\text{Cc1cc}(\text{OC})\text{c}(\text{O})\text{cc1}$ 2. 3-羟基-4-甲氧基苯甲醛 (异香草醛): $\text{O}=\text{Cc1cc}(\text{O})\text{c}(\text{OC})\text{cc1}$ 3. 4-羟基-2-甲氧基苯甲醛: $\text{O}=\text{Cc1c}(\text{OC})\text{cc}(\text{O})\text{cc1}$ 4. 5-羟基-2-甲氧基苯甲醛: $\text{O}=\text{Cc1c}(\text{OC})\text{ccc}(\text{O})\text{c1}$
- 4.8: $m/z = 137$ 处对应失去一个甲基自由基, $\text{CH}_3^\bullet$, $[\text{CH}_3]$; $m/z = 123$ 处对应失去一个甲酰基自由基, $\text{HCO}^\bullet$, $[\text{CH}]=\text{O}$ 。
- 4.9: 两种 pK_a 较低的异构体为 4-羟基-3-甲氧基苯甲醛 (香草醛), $\text{O}=\text{Cc1cc}(\text{OC})\text{c}(\text{O})\text{cc1}$, 以及 4-羟基-2-甲氧基苯甲醛, $\text{O}=\text{Cc1c}(\text{OC})\text{cc}(\text{O})\text{cc1}$ 。

解答

4.1 — 最简式

取 100.0 g 样品。采用原子摩尔质量 12.01、1.008 和 16.00 g mol^{-1} ,

$$\begin{aligned}n_{\text{C}} &= \frac{63.2}{12.01} = 5.262 \text{ mol}, \\n_{\text{H}} &= \frac{5.3}{1.008} = 5.258 \text{ mol}, \\n_{\text{O}} &= \frac{31.5}{16.00} = 1.969 \text{ mol}.\end{aligned}$$

除以氧的物质的量, 得到

$$n_{\text{C}} : n_{\text{H}} : n_{\text{O}} = 2.673 : 2.671 : 1.$$

乘以三后约为 8 : 8 : 3。因此,

$$\boxed{\text{最简式} = \text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3}.$$

其最简式对应的摩尔质量为

$$M_{\text{emp}} = 8(12.01) + 8(1.008) + 3(16.00) = 152.14 \text{ g mol}^{-1}.$$

4.2 — 分子式

分子离子峰位于 $m/z = 152$ 。对于带一个单位电荷的分子离子, 这对应约 152 u 的分子质量, 因而摩尔质量约为 152 g mol^{-1} 。

因此,

$$\frac{M}{M_{\text{emp}}} \approx \frac{152}{152.14} \approx 1,$$

所以分子式与最简式相同:

$$\boxed{\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3}.$$

仅凭分子式不能确定原子的连接方式；可能的分子结构将在 4.7 中确定。

4.3 — 萃取实验的解释

氢氧根离子使酚羟基去质子化，生成离子型的酚氧负离子，转移至水相：



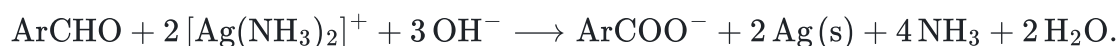
这里 Ar 表示取代的芳香基团。在通用 SMILES 表示中，用 * 表示该基团，则酚为 *o，其酚氧负离子为 *[O-]。氢氧根离子为 [OH-]，水为 o。

碳酸氢根离子 $\text{o}=\text{C}([\text{O-}])\text{o}$ 的碱性太弱，在给定条件下不足以使 A 被大量萃取至水相。这使观察到的行为与普通羧酸的预期行为相区别，因为普通羧酸会与碳酸氢盐水溶液反应。

因此，标记酚。这些萃取实验确定了酚羟基的存在；其他官能团需要根据后续证据判断。

4-1 — 托伦试验的解释

银镜表明银(I)被还原为金属银，同时醛被氧化为羧酸根：



该方程式的原子数和电荷均已配平。醛基碳发生失去两个电子的氧化，因而还原两个银(I)离子。

醛和羧酸根的通用结构分别为 *C=O 和 *C(=O)[O-]。二氨合银(I)的配位键 SMILES 为 [NH3]->[Ag+] <-[NH3]，其氮-银-氮配位结构近似为直线形。氮为 N。

因此，标记醛中的羰基。9.8 ppm 处对应一个质子的单峰也独立支持这一归属。

4.5 — 6.3 ppm 信号的消失

酚羟基上的氢与氘发生交换：



重水为 [2H]O[2H]，氧上氢被氘取代的酚的通用结构为 *O[2H]，单氘代水为 [2H]O。

所形成的与氧相连的氘不会在 ^1H 核磁共振谱中产生原来的信号。因此，标记与氧相连的氢发生交换。

4.6 — 稀释的影响

氢键作用使酚羟基质子去屏蔽，使其共振移向较高的化学位移。稀释会减少不同分子之间的缔合。由此导致的氢键作用减弱使屏蔽增强，信号因而移向较低的 ppm 值。

因此，标记：

- 氢键作用减弱
- 分子间氢键

纯粹的分子内氢键通常对浓度变化远不如分子间氢键敏感。

4.7 — 四种可能的结构

不饱和度为

$$\text{DBE} = \frac{2(8) + 2 - 8}{2} = 5.$$

苯环贡献四个不饱和度，醛中的羰基贡献第五个不饱和度。

根据核磁共振积分可作如下归属：

信号或积分区域	积分值	归属
9.8 ppm	$0.94 \approx 1 \text{ H}$	醛基氢
7.56–7.32 ppm	$1.91 \approx 2 \text{ H}$	两个芳环氢
7.15–6.92 ppm	$0.93 \approx 1 \text{ H}$	一个芳环氢
6.3 ppm	$0.94 \approx 1 \text{ H}$	酚羟基氢
3.9 ppm	$3.10 \approx 3 \text{ H}$	甲氧基氢

酚羟基和醛基占用了两个氧原子。剩余的氧属于甲氧基 $-\text{OCH}_3$ ，其通用 SMILES 为 *OC，该基团对应 3.9 ppm 处的三质子单峰。

因此，**A** 是带有一个羟基、一个甲氧基和一个甲酰基取代基的苯：



芳环氢的裂分对这些取代基的相对位置作出了限制。对于 7.04 ppm 附近分辨良好的双峰，

$$J = (7.059 - 7.031) \text{ ppm} \times 300 \text{ Hz ppm}^{-1} = 8.4 \text{ Hz}.$$

根据表 1，这是邻位耦合。7.42 ppm 附近相互重叠的共振峰也显示出较小的裂分，与间位耦合相符。

这一峰型对应三个芳环氢，彼此之间分别具有一组邻位关系、一组间位关系和一组对位关系，即 **1,2,4-型三取代苯**。相比之下，三个连续的芳环氢会有两组邻位耦合，而 1,3,5-三取代苯环上的氢彼此之间只有间位关系。

题目意在通过氢键观察结果给出的附加限制是：羟基和甲酰基**不处于邻位**。邻位排列有利于酚羟基氢与醛基氧之间形成六元环状的分子内氢键结构。

应用这些限制可得到四种候选结构。绘制时，将甲酰基置于苯环的 1 号碳上，并在下列位置添加其他取代基。其余各环碳均连接一个氢。

候选结构	羟基位置	甲氧基位置	名称及 SMILES
I	4	3	4-羟基-3-甲氧基苯甲醛 (香草醛) — <chem>O=Cc1cc(OC)c(O)cc1</chem>
II	3	4	3-羟基-4-甲氧基苯甲醛 (异香草醛) — <chem>O=Cc1cc(O)c(OC)cc1</chem>
III	4	2	4-羟基-2-甲氧基苯甲醛 — <chem>O=Cc1c(OC)cc(O)cc1</chem>
IV	5	2	5-羟基-2-甲氧基苯甲醛 — <chem>O=Cc1c(OC)ccc(O)c1</chem>

这些结构无需指定立体化学信息。

4.8 — 质谱中丢失的碎片

以 $m/z = 152$ 处的分子离子为基准，计算每次损失：

产物峰	损失的标称质量	丢失的碎片及结构
$m/z = 137$	$152 - 137 = 15 \text{ u}$	甲基自由基, $\text{CH}_3^\bullet$, <chem>[CH3]</chem>
$m/z = 123$	$152 - 123 = 29 \text{ u}$	甲酰基自由基, $\text{HCO}^\bullet$, <chem>[CH]=O</chem>

失去甲基对应甲氧基中氧—甲基键的断裂。失去甲酰基对应从芳环上移除醛基取代基；该碎片的未成对电子位于碳上。

这些是归属给分子离子的净损失；仅凭质量差不能确定唯一的碎裂顺序。

4.9 — pK_a 较低的异构体

pK_a 较低的异构体中，醛基位于酚羟基的对位：

- I: 4-羟基-3-甲氧基苯甲醛 (香草醛) — O=Cc1cc(OC)c(O)cc1
- III: 4-羟基-2-甲氧基苯甲醛 — O=Cc1c(OC)cc(O)cc1

它们的共轭碱为：

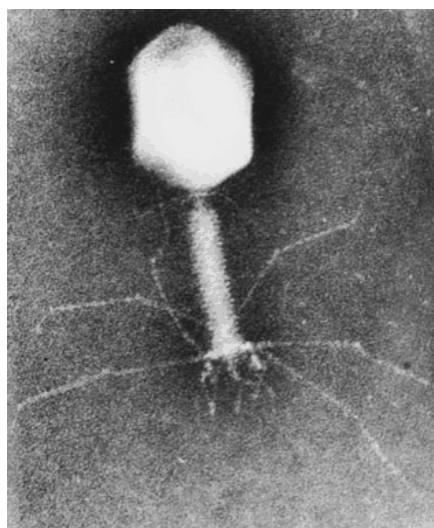
- 4-甲酰基-2-甲氧基苯酚根离子 — O=Cc1cc(OC)c([O-])cc1
- 4-甲酰基-3-甲氧基苯酚根离子 — O=Cc1c(OC)cc([O-])cc1

在这些酚氧负离子中，共振可使负电荷通过苯环分散至对位，并进一步分散至醛基氧上。这种额外的稳定作用有利于去质子化，使 pK_a 降低。

对于候选结构 II 和 IV，醛基位于酚羟基的间位，因此其共轭碱无法获得这种直接的共振稳定作用。

解答已与官方解答核对。

题目 5：蛋白质与 DNA



DNA 由含有腺嘌呤 (A)、鸟嘌呤 (G)、胞嘧啶 (C) 和胸腺嘧啶 (T) 这些碱基的 2'-脱氧核苷酸组成。2'-脱氧核苷-5'-三磷酸的摩尔质量列于表 2：

表 2

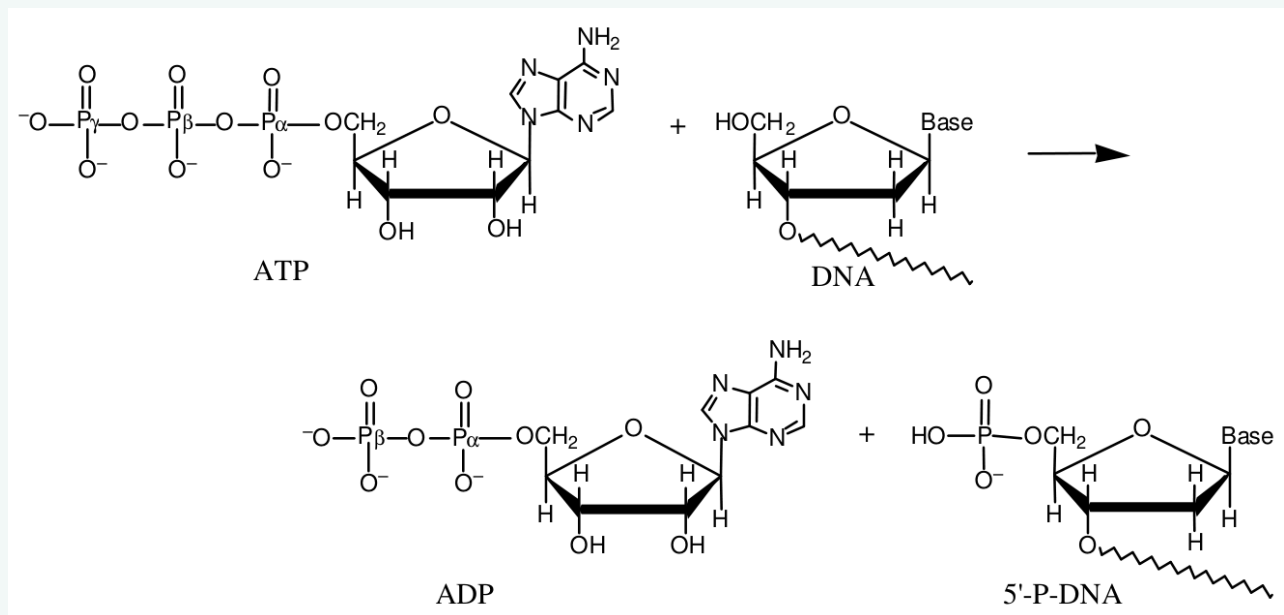
dNTP	摩尔质量 / g mol^{-1}
dATP	487
dGTP	503
dCTP	464
dTTP	478

5.1 计算一个由 1000 个碱基对组成、四种碱基均匀分布的双链 DNA 片段的摩尔质量。

该 DNA 片段可以利用 PCR 法（聚合酶链式反应）进行分离和克隆。在这一方法中，耐热的 DNA 聚合酶通过循环过程增加特定 DNA 片段的分子数。在最佳条件下，双链 DNA 的拷贝数在每个循环中增加一倍。你从一个双链 DNA 分子开始，利用 PCR 法进行 30 个循环。

5.2 计算通过该实验获得的 DNA 的近似质量。

T4 噬菌体的多核苷酸激酶 (PNK) 催化 ATP 的末端磷酸基团 (γ -正磷酸基团) 转移至核糖核苷酸和脱氧核糖核苷酸的 5'-羟基末端:



PNK 常用于利用放射性磷同位素 ^{32}P 标记 DNA 的 5' 端, 所用的 ATP 中, γ -P (最外侧的磷原子) 被 ^{32}P 取代。可以测量 ^{32}P 的量, 从而测定被标记的 DNA 的量。

用 PNK 和 $[\gamma\text{-}^{32}\text{P}]\text{ATP}$ 对 10 μL 含双链 DNA 的溶液进行 100 % 标记。37 天前, $[\gamma\text{-}^{32}\text{P}]\text{ATP}$ 的比活度为 10 Ci/mmol, 即 $370 \cdot 10^9$ Bq/mmol。 ^{32}P 的半衰期为 14.2 天, 衰变时会发射一个 β 粒子。现在, 被标记的 DNA 每秒发射 40000 个 β 粒子。

5-3 计算该 DNA 溶液的浓度。

在将 PNK 与 $[\gamma\text{-}^{32}\text{P}]\text{ATP}$ 及单链 DNA 一同孵育的实验中, 可以通过分离被标记的 DNA 并测量其 β 粒子发射速率来监测反应。对体积为 1 cm^3 的实验混合物进行这类测量, 计算得到 DNA 的标记速率为 9 nmol DNA/min。PNK 的催化速率常数 (转换数) 为 0.05 s^{-1} , 摩尔质量为 34620 g mol^{-1} 。

5.4 计算实验混合物中 PNK 的浓度 (以 mg/cm^3 表示)。

芳香族氨基酸色氨酸、酪氨酸和苯丙氨酸可吸收波长介于 240 nm 和 300 nm 之间的紫外光。对于含有多个芳香族氨基酸的蛋白质, 各氨基酸的摩尔吸光系数之和 $\Sigma \varepsilon_{\text{氨基酸}}$ 近似等于该蛋白质的摩尔吸光系数 $\varepsilon_{\text{蛋白质}}$ 。酪氨酸、色氨酸和苯丙氨酸在 280 nm 处的摩尔吸光系数 $\varepsilon_{\text{氨基酸}}$ 分别为 $1400 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 、 $5600 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 和 $5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 。浓度为 10 μM 的 PNK 溶液在 280 nm 处、光程为 1.00 cm 时的吸光度为 0.644。PNK 的氨基酸序列含有 14 个酪氨酸残基和 9 个苯丙氨酸残基。

($\text{M} = \text{mol dm}^{-3}$)

5.5 计算一个 PNK 分子中色氨酸残基的数目。

题目译自官方英文原文。

答案

- 5.1: $M_{\text{DNA}} \approx 6.18 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}$ 。
- 5.2: $m_{\text{DNA}} \approx 1.10 \times 10^{-9} \text{ g} = 1.10 \text{ ng}$ 。
- 5.3: $c_{\text{DNA}} \approx 6.58 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} = 65.8 \mu\text{M}$, 将每个被标记的 5' 端计为一个 DNA 分子 (如题目所述, 被标记的 DNA 的物质的量 = 32P 的物质的量)。
- 5.4: $c_m(\text{PNK}) \approx 0.104 \text{ mg cm}^{-3}$, 即约为 0.10 mg cm^{-3} 。
- 5.5: 每个 PNK 分子含有 8 个色氨酸残基。

解答

5.1 — DNA 片段的摩尔质量

每个碱基对含有两个核苷酸, 因此该片段含有

$$N_{\text{nt}} = 2(1000) = 2000$$

个核苷酸残基。均匀分布意味着每种碱基对应的残基各有 500 个。

核苷三磷酸掺入 DNA 时, 其末端的两个磷酸基团以焦磷酸根的形式离去。按照表中采用的离子质量约定, 脱去的焦磷酸根基团为 $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, 其摩尔质量为

$$M_{\text{PPi}} = 2(31) + 7(16) = 174 \text{ g mol}^{-1}.$$

焦磷酸根离子的 SMILES 为 [O-]P(=O)([O-])OP(=O)([O-])[O-]。

因此, 掺入 DNA 的核苷酸残基的平均摩尔质量为

$$\overline{M}_{\text{residue}} = \frac{487 + 503 + 464 + 478}{4} - 174 = 309 \text{ g mol}^{-1}.$$

忽略末端基团的微小贡献,

$$M_{\text{DNA}} \approx 2000(309) = 6.18 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}.$$

5.2 — 30 个 PCR 循环后的质量

每个循环都使双链 DNA 分子数增加一倍。从一个分子开始,

$$N = 2^{30} = 1\,073\,741\,824.$$

取 $N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$,

$$n_{\text{DNA}} = \frac{2^{30}}{N_A} = 1.783 \times 10^{-15} \text{ mol}.$$

因此,

$$m_{\text{DNA}} = n_{\text{DNA}} M_{\text{DNA}} = (1.783 \times 10^{-15})(6.18 \times 10^5) \text{ g},$$

$$m_{\text{DNA}} \approx 1.10 \times 10^{-9} \text{ g} = 1.10 \text{ ng}.$$

5.3 — 由放射性标记求 DNA 浓度

比活度按照下式降低:

$$a(t) = a_0 2^{-t/t_{1/2}}.$$

37 天后,

$$a(37) = (370 \times 10^9) 2^{-37/14.2} = 6.079 \times 10^{10} \text{ Bq mmol}^{-1}.$$

每发射一个 β 粒子对应一次衰变，因此测得的放射性活度为

$$A = 40000 \text{ Bq}.$$

由于被标记的 DNA 的物质的量等于 ^{32}P 的物质的量（每个被标记的 5' 端计为一个 DNA 分子），

$$n_{\text{DNA}} = \frac{A}{a(37)} = \frac{40000}{6.079 \times 10^{10}} = 6.580 \times 10^{-7} \text{ mmol} = 6.580 \times 10^{-10} \text{ mol}.$$

样品体积为

$$V = 10 \mu\text{L} = 1.0 \times 10^{-5} \text{ dm}^3.$$

所以，

$$c_{\text{DNA}} = \frac{6.580 \times 10^{-10}}{1.0 \times 10^{-5}} = 6.58 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} = 65.8 \mu\text{M}.$$

不引入因子 2，因为每个被标记的 5' 端都计为一个 DNA 分子。

5.4 — PNK 的质量浓度

测得的标记速率为

$$\dot{n}_{\text{DNA}} = \frac{9 \text{ nmol}}{60 \text{ s}} = 0.15 \text{ nmol s}^{-1}.$$

将给定的转换数作为每个酶分子的反应速率，

$$\dot{n}_{\text{DNA}} = k_{\text{cat}} n_{\text{PNK}}.$$

因此，

$$n_{\text{PNK}} = \frac{0.15 \text{ nmol s}^{-1}}{0.05 \text{ s}^{-1}} = 3.0 \text{ nmol}.$$

相应的酶质量为

$$m_{\text{PNK}} = (3.0 \times 10^{-9} \text{ mol})(34620 \text{ g mol}^{-1}) = 1.0386 \times 10^{-4} \text{ g} = 0.10386 \text{ mg}.$$

由于实验体积为 1 cm^3 ，

$$c_m(\text{PNK}) = 0.10386 \text{ mg cm}^{-3} \approx 0.10 \text{ mg cm}^{-3}.$$

5.5 — 色氨酸残基的数目

根据朗伯-比尔定律，

$$A = \varepsilon_{\text{PNK}} cl.$$

所以，

$$\varepsilon_{\text{PNK}} = \frac{0.644}{(10 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3})(1.00 \text{ cm})} = 64400 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}.$$

设 x 为色氨酸残基的数目。将三种芳香族氨基酸的贡献相加，

$$64400 = 14(1400) + x(5600) + 9(5).$$

因此，

$$x = \frac{64400 - 19600 - 45}{5600} = 7.99196.$$

残基数目必须为整数，且吸光系数的加和关系是近似关系：

$$x = 8.$$

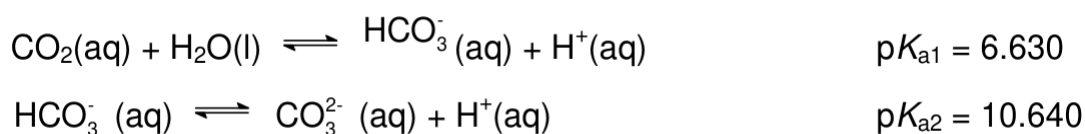
该残基为 L-色氨酸残基；其中性游离氨基酸的 SMILES 为 N[C@@H](Cc1c[nH]c2ccccc12)C(=O)O。在 PNK 中，其氨基和羧基参与构成肽链骨架。

解答已与官方解答核对。

题目 6：硬水

丹麦的地下土层主要由石灰岩构成。石灰岩与含有二氧化碳的地下水接触时，部分碳酸钙会以碳酸氢钙的形式溶解。因此，这样的地下水属于硬水；将其用作自来水时，由于碳酸氢钙含量较高，会在厨房、浴室等环境中因碳酸钙析出而造成问题。

二氧化碳 CO_2 在水溶液中是一种二元酸。其在 0°C 时的 pK_a 值为：



在以下所有问题中，均可忽略 CO_2 溶解所引起的液体体积变化。温度均取 0°C 。

6.1 在二氧化碳分压为 1.00 bar 时，二氧化碳饱和水溶液中二氧化碳的总浓度为 $0.0752 \text{ mol dm}^{-3}$ 。计算在这些条件下一升水所能溶解的二氧化碳气体的体积。

气体常数

$$R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 0.08314 \text{ L bar mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

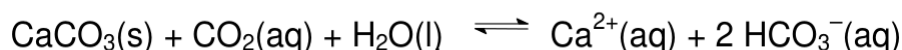
6.2 计算在二氧化碳分压为 1.00 bar 时，二氧化碳饱和水溶液中氢离子的平衡浓度和 CO_2 的平衡浓度。

6.3 计算在二氧化碳分压为 1.00 bar 时，用二氧化碳饱和的 0.0100 M 碳酸氢钠水溶液中氢离子的平衡浓度。

6.4 计算在二氧化碳分压为 1.00 bar 时，用二氧化碳饱和的 0.0100 M 碳酸钠水溶液中氢离子的平衡浓度。忽略水的电离效应。

6.5 在 0°C 时，碳酸钙在水中的溶解度为每 100 cm^3 水中溶解 0.0012 g。计算碳酸钙饱和水溶液中钙离子的浓度。

丹麦的地下硬水是水与地下土层中的石灰岩接触而形成的，石灰岩与溶解在地下水中的二氧化碳按照下列平衡方程式反应：



该反应在 0°C 时的平衡常数 K 为 $10^{-4.25}$ 。

6.6 在二氧化碳分压为 1.00 bar 的气氛中，计算与碳酸钙处于平衡的水中钙离子的浓度。

6.7 用分压为 1.00 bar 的二氧化碳气体使 0.0150 M 氢氧化钙溶液达到饱和。利用上文与问题 6.6 相关的平衡方程式，计算溶液中钙离子的浓度。

6.8 将问题 6.7 中所述的氢氧化钙溶液用水稀释至原体积的两倍，然后用分压为 1.00 bar 的二氧化碳气体使其达到饱和。计算所得 CO_2 饱和溶液中钙离子的浓度。

6.9 根据上述数据计算碳酸钙的溶度积常数。

题目译自官方英文原文。

答案

此处, $\text{M} = \text{mol dm}^{-3}$ 。

- **6.1:** 在 0°C 和 1.00 bar 下, 二氧化碳气体的体积为 $V = 1.71 \text{ L}$ 。
- **6.2:** $[\text{H}^+] = 1.33 \times 10^{-4} \text{ M}$; $[\text{CO}_2(\text{aq})] = 0.0751 \text{ M}$ 。
- **6.3:** $[\text{H}^+] = 1.76 \times 10^{-6} \text{ M}$ 。
- **6.4:** $[\text{H}^+] = 8.80 \times 10^{-7} \text{ M}$ 。
- **6.5:** $[\text{Ca}^{2+}] = 1.2 \times 10^{-4} \text{ M}$ 。
- **6.6:** $[\text{Ca}^{2+}] = 1.02 \times 10^{-2} \text{ M}$ 。
- **6.7:** $[\text{Ca}^{2+}] = 1.02 \times 10^{-2} \text{ M}$; 有部分碳酸钙沉淀析出。
- **6.8:** $[\text{Ca}^{2+}] = 7.50 \times 10^{-3} \text{ M}$; 在最终平衡时, 所有钙均保持溶解状态。
- **6.9:** 采用 1 M 标准态, $K_{\text{sp}} = 10^{-8.26} \approx 5.5 \times 10^{-9}$ 。

解答

下表列出了各物种及其 SMILES。盐的 SMILES 中以点号分隔的表示法描述的是离子组成, 并不表示晶格或水溶液中的溶剂化情况。

物种	SMILES
二氧化碳, CO_2	<chem>O=C=O</chem>
水, H_2O	<chem>O</chem>
氢离子, H^+	<chem>[H+]</chem>
碳酸氢根离子, HCO_3^-	<chem>O=C([O-])O</chem>
碳酸根离子, CO_3^{2-}	<chem>O=C([O-])[O-]</chem>
氢氧根离子, OH^-	<chem>[OH-]</chem>
钠离子, Na^+	<chem>[Na+]</chem>
钙离子, Ca^{2+}	<chem>[Ca+2]</chem>
碳酸氢钠, NaHCO_3	<chem>[Na+].O=C([O-])O</chem>
碳酸钠, Na_2CO_3	<chem>[Na+].[Na+].O=C([O-])[O-]</chem>
碳酸钙, CaCO_3	<chem>[Ca+2].O=C([O-])[O-]</chem>
氢氧化钙, $\text{Ca}(\text{OH})_2$	<chem>[Ca+2].[OH-].[OH-]</chem>
碳酸氢钙, $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$	<chem>[Ca+2].O=C([O-])O.O=C([O-])O</chem>

对溶解物种采用浓度近似, 并将纯液态水和固态碳酸钙的活度取为 1。平衡表达式中省略标准态浓度因子。

6.1

一升水吸收的二氧化碳的物质的量为

$$n = (0.0752 \text{ mol L}^{-1})(1.00 \text{ L}) = 0.0752 \text{ mol}.$$

在 $T = 273.15 \text{ K}$ 下, 利用理想气体状态方程,

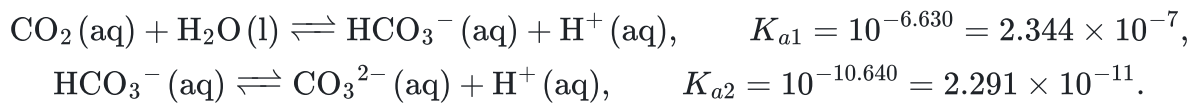
$$V = \frac{nRT}{p} = \frac{(0.0752)(0.08314)(273.15)}{1.00} \text{ L} = 1.70777 \text{ L}.$$

因此,

$$\boxed{V = 1.71 \text{ L}}.$$

6.2

两步酸电离平衡为



定义

$$h = [\text{H}^+], \quad c = [\text{CO}_2(\text{aq})], \quad b = [\text{HCO}_3^-], \quad d = [\text{CO}_3^{2-}].$$

则

$$K_{a1} = \frac{hb}{c}, \quad K_{a2} = \frac{hd}{b}.$$

溶解碳的总浓度为

$$C_T = c + b + d = 0.0752 \text{ M}.$$

在该酸性溶液中, 水的电离和第二步电离均可忽略。因此, 由电荷守恒得 $b \simeq h$, 由碳的物料守恒得 $c \simeq C_T - h$ 。于是,

$$K_{a1} = \frac{h^2}{C_T - h},$$

且

$$h = \frac{-K_{a1} + \sqrt{K_{a1}^2 + 4K_{a1}C_T}}{2} = 1.32656 \times 10^{-4} \text{ M}.$$

因此

$$c = 0.0752 - 0.000132656 = 0.0750673 \text{ M}.$$

被忽略的碳酸根所占比例确实极小:

$$\frac{d}{b} = \frac{K_{a2}}{h} = 1.73 \times 10^{-7}.$$

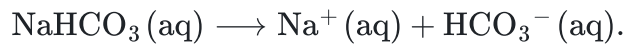
因此,

$$\boxed{[\text{H}^+] = 1.33 \times 10^{-4} \text{ M}}, \quad \boxed{[\text{CO}_2(\text{aq})] = 0.0751 \text{ M}}.$$

在温度和二氧化碳分压固定时, 根据亨利定律, 分子态 $\text{CO}_2(\text{aq})$ 的浓度固定。因此, 对于后续在 1.00 bar 下用二氧化碳饱和的溶液, 我们采用 $c = 0.0750673 \text{ M}$ 。这些溶液中溶解碳的总浓度可以不同。

6.3

碳酸氢钠解离：



因此 $[\text{Na}^+] = 0.0100 \text{ M}$ 。忽略水的电离，电荷守恒关系为

$$0.0100 + h = b + 2d.$$

由于 h 和 d 与 0.0100 M 相比很小，

$$b \simeq 0.0100 \text{ M}.$$

由第一步酸电离平衡得

$$h = \frac{K_{a1}c}{b} \simeq \frac{(2.34423 \times 10^{-7})(0.0750673)}{0.0100}.$$

因此，

$$\boxed{[\text{H}^+] = 1.76 \times 10^{-6} \text{ M}}.$$

由此得 $d = K_{a2}b/h \simeq 1.30 \times 10^{-7} \text{ M}$ ，证实电荷守恒关系中的两个修正项均很小。

6.4

碳酸钠的每个化学式单位提供两个钠离子：



碳酸根与溶解的二氧化碳反应：



该转化的平衡常数为

$$\frac{K_{a1}}{K_{a2}} = 10^{4.010},$$

因此在指定条件下，碳酸氢根占优势。

此处 $[\text{Na}^+] = 0.0200 \text{ M}$ 。按照题意忽略水的电离，

$$0.0200 + h = b + 2d,$$

得 $b \simeq 0.0200 \text{ M}$ 。

因此，

$$h \simeq \frac{K_{a1}c}{0.0200} = \frac{(2.34423 \times 10^{-7})(0.0750673)}{0.0200},$$

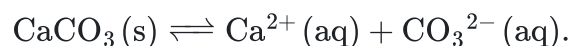
且

$$\boxed{[\text{H}^+] = 8.80 \times 10^{-7} \text{ M}}.$$

所得碳酸根浓度约为 $5.21 \times 10^{-7} \text{ M}$ ，足够小，说明上述近似成立。

6.5

碳酸钙按下式溶解



每溶解一摩尔碳酸钙，就提供一摩尔钙离子。利用 $M(\text{CaCO}_3) \simeq 100.1 \text{ g mol}^{-1}$ 和 $100 \text{ cm}^3 = 0.100 \text{ dm}^3$,

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{0.0012 \text{ g}}{(100.1 \text{ g mol}^{-1})(0.100 \text{ dm}^3)}.$$

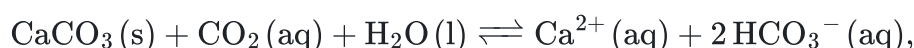
因此,

$$[\text{Ca}^{2+}] = 1.2 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}.$$

溶解的碳酸根通过酸碱反应在不同物种之间的重新分配不会改变这一钙的物料守恒关系。

6.6

给定的平衡为



其平衡常数为

$$K = \frac{[\text{Ca}^{2+}]b^2}{c} = 10^{-4.25}.$$

令 $s = [\text{Ca}^{2+}]$ 。由电荷守恒得

$$2s + h = b + 2d.$$

碳酸氢根是主要的阴离子，因此 $b \simeq 2s$ 。于是，

$$K \simeq \frac{s(2s)^2}{c} = \frac{4s^3}{c},$$

且

$$s = \left(\frac{Kc}{4} \right)^{1/3} = \left(\frac{10^{-4.25}(0.0750673)}{4} \right)^{1/3} = 0.0101812 \text{ M}.$$

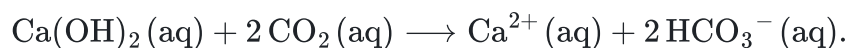
因此,

$$[\text{Ca}^{2+}] = 1.02 \times 10^{-2} \text{ M}.$$

相应的氢离子浓度约为 $8.64 \times 10^{-7} \text{ M}$ ，而碳酸根浓度与 $b \simeq 0.0204 \text{ M}$ 相比也可忽略。

6.7

吸收的二氧化碳中和氢氧根，总转化为



若初始的钙全部保持溶解状态，则近似有

$$[\text{Ca}^{2+}] = 0.0150 \text{ M}, \quad b = 0.0300 \text{ M}.$$

6.6 中平衡的反应商将为

$$Q = \frac{(0.0150)(0.0300)^2}{0.0750673} = 1.80 \times 10^{-4}.$$

由于

$$Q > K = 5.62 \times 10^{-5},$$

平衡向生成固态碳酸钙的方向移动。部分钙以沉淀形式析出，余下溶液达到 6.6 中计算的饱和浓度：

$$[\text{Ca}^{2+}] = 1.02 \times 10^{-2} \text{ M}.$$

每升溶液中约有 $0.0150 - 0.01018 = 0.0048 \text{ mol}$ 碳酸钙沉淀析出，证实仍有固相存在。

6.8

稀释至原体积的两倍后，钙的总浓度降至

$$C_{\text{Ca,tot}} = \frac{0.0150}{2} = 0.00750 \text{ M}.$$

若这些钙全部溶解，则 $b \simeq 0.0150 \text{ M}$ ，且

$$Q = \frac{(0.00750)(0.0150)^2}{0.0750673} = 2.25 \times 10^{-5} < K.$$

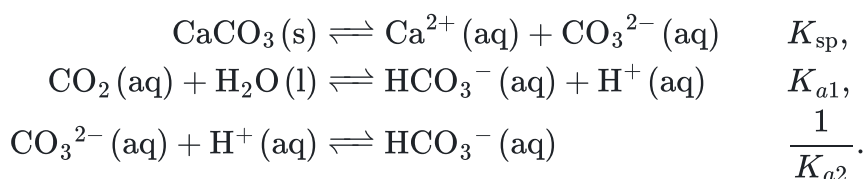
因此，最终溶液对于碳酸钙而言是不饱和的。通入气体过程中形成的任何碳酸钙，均可在达到最终平衡之前完全溶解。

所有钙均留在溶液中：

$$[\text{Ca}^{2+}] = 7.50 \times 10^{-3} \text{ M}.$$

6.9

将下列平衡相加：



相加后得到 6.6 之前给出的反应。因此，

$$K = K_{\text{sp}} \frac{K_{a1}}{K_{a2}},$$

所以

$$K_{\text{sp}} = K \frac{K_{a2}}{K_{a1}} = 10^{-4.25} \frac{10^{-10.640}}{10^{-6.630}} = 10^{-8.260}.$$

因此，

$$K_{\text{sp}} \approx 5.5 \times 10^{-9}.$$

在浓度近似下，相应的饱和浓度积为

$$[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = 5.5 \times 10^{-9} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}.$$

碳酸根的水解，



使游离碳酸根浓度小于 6.5 中的总摩尔溶解度。因此，不能简单地将该溶解度平方来求得 K_{sp} 。

解答已与官方解答核对。